

09/807075

JLW2 Rec'd PCT/PTO 09 APR 2001

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**



PCT/JP99/05614

27.12.99

2010

09/807075

REC'D 14 JAN 2000

WIPO

PCT

PA 184567

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 10, 1999

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/121,436

FILING DATE: February 23, 1999

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

*N. Williams*  
N. WILLIAMS  
Certifying Officer

# PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Atty: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number	P53366	Type a plus sign (+) inside this box -->	+
---------------	--------	--	---

## INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
NISHIMURA, Kunio			Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0858 JAPAN
SUDO, Akitaka			Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0858 JAPAN
SOTOWA, Chiaki			Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0858 JAPAN

## TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

CARBON MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY

## CORRESPONDENCE ADDRESS

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC  
 2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
 Washington, D.C. 20037-3202  
 U.S.A.  
 Tel: (202) 293-7060  
 Fax: (202) 293-7860

## ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

<input checked="" type="checkbox"/> Specification* <input type="checkbox"/> Japanese Language <input type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Pages <u>18</u> Number of Claims <u>5</u> Number of Sheets <u>0</u>	<input type="checkbox"/> Small Entity Statement <input type="checkbox"/> Other (specify) _____
---	---	---

## METHOD OF PAYMENT (check one)

<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional Application filing fees. The Office is also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. <input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and/or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880.	Provisional Application Filing Fee Amount <b>\$150.00</b>
---	---

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.  
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: \_\_\_\_\_

Respectfully submitted, Waddell A. Biggart Type or Printed Name	Date: February 23, 1999  Registration No. 24,861
---	--

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム電池用炭素材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、アスペクト比が6以下、タッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。

【請求項2】 黒鉛粉末の平均粒径が  $8 \sim 30 \mu\text{m}$  である請求項1に記載のリチウム電池用炭素材料。

【請求項3】 黒鉛粉末が粒径  $3 \mu\text{m}$  以下及び／または  $53 \mu\text{m}$  以上の粒子を実質的に含まない請求項1または2に記載のリチウム電池用炭素材料。

【請求項4】 黒鉛粉末の  $C_o$  値が  $6.745 \text{ \AA}$  以下である請求項1～3に記載のリチウム電池用炭素材料。

【請求項5】 黒鉛粉末にほう素を含む請求項1～4に記載のリチウム電池用炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム電池用炭素材料に関し、特に放電容量及び充放電効率が高く、サイクル特性に優れたリチウム電池用炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、小型ビデオカメラ、携帯型ノートパソコン等のポータブル機器の発展が著しく、それに使用する電源としてNi-水素二次電池やリチウム二次電池等の小型二次電池の需要が高まっている。

特に最も卑な金属であるリチウムを用いた非水溶媒系のリチウム電池は、小型軽量高エネルギー密度の電池を実現できる可能性が高く、盛んに開発されている。

しかし金属リチウムを負極として用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことによりデンドライト状の針状リチウム結晶を生じやすく、それがセパレー

ターを突き破って短絡しショートすることで可燃性溶媒に引火し発火事故を引き起こしやすかった。

その問題を解決する有効な方法として負極に炭化あるいは黒鉛化された炭素材料を用い、リチウムイオンを含有する非水溶媒を電解液とするリチウムイオン二次電池が提案され実用化されている。

すなわち、炭素内にリチウムイオンがドーピング、挿入（インターカレーション）等をした場合充電、脱ドーピング、放出（デインターカレーション）した場合放電となるように充放電反応を起こさせることで、金属リチウムの析出を抑制し、完全に使用することを可能にしたのである。ただしこの反応機構については盛んに研究されているものの現時点では完全に解明されていない。

このリチウム二次電池は負極に炭素材料を、その活物質にリチウム、正極に $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{TiS}_2$ 等の遷移金属カルコゲン化物、さらにはこれらとリチウムとの複合酸化物、シェブレル相化合物、活性炭素材等が用いられる。電解液にはリチウムイオンを含有する非水有機溶媒が用いられている。有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン等が用いられる。電解液としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ などが用いられる。

### 【0003】

リチウム電池において放電容量を高めるためには、できるだけ炭素内に取込まれるリチウムの量を多くする必要がある。また取込まれたリチウムは放電時に容易に放出される必要があり、この取込みと放出とが円滑に行われ、繰り返しのによっても両者のバランスがあまり変わらないのが望ましい。それによって電流効率が高く、またサイクル寿命が長くなる。

炭素（黒鉛）材料に取込まれるリチウムの量は黒鉛の結晶性が高い程多くなると云われている。一般に黒鉛の結晶性は、黒鉛化温度が高い程よくなるが、通常黒鉛化温度は $3200^\circ\text{C}$ 位が限度であり、温度条件だけでは黒鉛の結晶化には一定の限界がある。これを打開するために特開平8-31422では炭素粉末にほ

う素（Ｂ）を添加し、黒鉛化処理することにより結晶性を上げている。また特開平 9-259886 では特殊な炭素を処理することにより黒鉛粉末の結晶性をよくするとともに比表面積を小さくしている。

リチウム電池において黒鉛粉末はバインダーを用いてペーストにし、これを金属メッシュ等に塗布成形して電極（負極）にされるが、その粉末は比表面積が小さいのが望ましいとされている。その理由は黒鉛の粉末表面には電解液等からなる不動態皮膜が形成され、それが粉末の比表面積が大きくなるにしたがって多くなるからである。この不動態皮膜の生成はリチウムの利用効率を下げる大きな要因となっている。更に比表面積が大きいということは活性が高いことになり、電解液の分解反応が高くなるためサイクル寿命も短くなる。また、粉体の比表面積が大きくなると極板に成形するときのバインダーの使用量が多くなり、それだけ黒鉛粒子がバインダーにより被覆される割合が高くなる。その結果黒鉛粒子と電解液との接触割合が低下するために、充放電容量が低下する。

#### 【0004】

黒鉛粉末を得る方法については、コークス等を粉砕してから黒鉛化する方法と黒鉛化してから粉砕する方法があり、特開平 6-295725 では後者の方法を採用しているが、これでは粉末粒子は平たく、いわゆるアスペクト比が大きくなって電池の性能が低下する。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

黒鉛の結晶性を高め、また黒鉛粉末の比表面積を小さくすることにより放電容量を上げることができるが、それだけでは十分ではない。黒鉛粉末の形状に由来する電解液の浸透性、あるいは電極に形成する際の黒鉛粒子の充填率なども電池特性に関与する。上記の特許ではこのような問題については特に触れられていない。

本発明は黒鉛化される前の炭素粉末特性をあらかじめ制御することにより放電容量が大きく、充放電効率、サイクル特性に優れ、塗布性能が良好で、更に電極中の炭素密度を高められるリチウム電池用炭素材料を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するため研究した結果なされたものであり、以下の発明からなる。

- (1) 比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、アスペクト比が6以下、タッピング高密度が  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
- (2) 黒鉛粉末の平均粒径が  $8 \sim 30 \mu\text{m}$  である上記(1)に記載のリチウム電池用炭素材料。
- (3) 黒鉛粉末が粒径  $3 \mu\text{m}$  以下及び/または  $53 \mu\text{m}$  以上の粒子を実質的に含まない上記(1)または(2)に記載のリチウム電池用炭素材料。
- (4) 黒鉛粉末の  $C_o$  値が  $6.745 \text{ \AA}$  以下である上記(1)～(3)に記載のリチウム電池用炭素材料。
- (5) 黒鉛粉末にほう素を含む上記(1)～(4)に記載のリチウム電池用炭素材料。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明は上記の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料であり、この炭素材料は特にリチウム電池の負極として適したものである。黒鉛粉末はできるだけ結晶性がよいものが望ましく、六角網面層が積み重なった黒鉛構造の格子間隔 ( $C_o$ ) が  $6.745 \text{ \AA}$  以下、好ましくは  $6.730 \text{ \AA}$  以下、より好ましくは  $6.720 \text{ \AA}$  以下である。

本発明の黒鉛粉末にはほう素 (B)、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素、その他の黒鉛化触媒を含有させることができる。なかでも、ほう素は効果的で炭素粉末にBを添加し、黒鉛化すると黒鉛化度 (結晶化度) が上り、 $C_o$  値が小さくなる。また同じ結晶化度の黒鉛にするのにBを添加した場合は添加しない場合に比べて処理温度を低くできる。Bの含有量は黒鉛結晶内に固溶する範囲でよく、それ以上多くしても触媒としての作用は上らない。その上限は10重量%程度である。即ち本発明の黒鉛粉末にはBを10重量%以下程度、好ましくは5重量%以下含有させることができる。



## 【0008】

リチウム電池の電極では黒鉛粉末の比表面積は小さい方がよい。本発明の黒鉛粉末の比表面積（BET法）は $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。比表面積が $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えると黒鉛粉末の表面活性が高くなり、電解液の分解等によって、クーロン効率が低下する。更には電極に成形する際にバインダーを多く必要とし、バインダーによる黒鉛粒子の被覆率が高くなり、電池の放電容量が低下する。また前記したように活性が高くなると電解液等による黒鉛粒子表面が不動態化し、性能低下も起り易くなる。この比表面積を小さくするには粒子径、粒子形状、粒度分布、表面性状等は重要な因子であり、中でもできるだけ球状に近い粒子にすることが好ましい。

更に電池の容量を高めるためには黒鉛粒子の充填密度を上げることが重要である。そのためにも黒鉛粉末粒子は鱗片状でなく、できるだけ球状に近いものが好ましい。この粒子の形状をアスペクト比で表わすと本発明の黒鉛粉末粒子のアスペクト比は6以下、好ましくは5以下である。アスペクト比は一般に粒子の（長軸の長さ）／（短軸の長さ）の比で表わされ、その値は粒子の顕微鏡写真等から求めることもできるが、本発明ではアスペクト比を次のようにして算出した。

まず、レーザー回折散乱法で算出した平均粒子径Aと電気的検地法（コールタ・カウンタ法）により算出した平均粒子径Bを求める。ここで各測定原理から、Aは粒子の最大長さとした球の直径、Bは粒子と体積を同じにした球の直径と見なせる。そして粒子を円板と仮定し、この円板の底面直径をA、体積を $4/3 \times (B/2)^3 \pi = C$ とした場合、円板の厚み $T = C / (A/2)^2 \pi$ で算出できる。したがってアスペクト比は $A/T$ で得られる。

一般に黒鉛を粉碎すると鱗片状になる場合が多く、特に高温処理すればする程黒鉛化後に粉碎すると鱗片状になり易い傾向がある。またその粉末は粒度が細かいもの程鱗片状になり易い。電池の電極板は黒鉛粉末を含むペーストを、アルミ等の金属メッシュあるいは金属板の表面に塗布し圧着して作られるが、その際に黒鉛粉末のアスペクト比が6を越えると鱗片状黒鉛粒子が配向し、表面が鏡面のような傾向がある。そうすると電極板中への電解液の浸透性が悪くなり、電池の放電容量が下がる。また鱗片状黒鉛は粒子充填性が悪く、嵩密度を下げるこ

ともなる。

#### 【0009】

リチウム電池の電極となる黒鉛粉末はできるだけ充填性がよい、即ち嵩密度が高い程電池の放電容量は高くなる。本発明の黒鉛粉末はタッピング嵩密度が $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $0.9 \text{ g/cm}^3$ 以上である。

本発明におけるタッピング嵩密度は次のようにして測定する。

まず、一定量の黒鉛粉末（ $6.0 \text{ g}$ ）を秤量して、 $15 \text{ mm}$ φの測定用セルに入れ、タッピング装置にセットする。落下高さを $45 \text{ mm}$ 、タッピング速度を $2 \text{ sec/回}$ とし、 $400$ 回自由落下させた後、その体積を測定する。そして重量と体積の関係から嵩密度を算出する。

黒鉛粉末のタッピング嵩密度は粉末の粒径、形状、更には表面性状等に関係し、粒子の平均粒径が同一でも粒度分布によって異なる。従って鱗片状の粒子が多かったり、微粉が多いとタッピング嵩密度は上らない。例えば単に黒鉛材料を平均粒径 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度に粉碎したのでは微粉が多く含まれ、タッピング嵩密度を $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上にすることはかなり困難である。本発明の黒鉛粉末はタッピング嵩密度は高いがアスペクト比が上記したように黒鉛粉末としては小さく、即ち鱗片状でないか、あるいは鱗片の程度が低いので電解液の浸透を妨げるようなことはないし、充填密度も高くできる。

#### 【0010】

本発明における黒鉛粉末の粒度は平均粒径で $8 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である。この平均粒径は、レーザー回折散乱法、具体的には日機装（株）製のマイクロトラックHRA装置で測定した。その測定条件は、サンプル $50 \text{ mg}$ を秤量し、 $50 \text{ cc}$ の蒸留水に添加する。更に $2\%$  Triton（界面活性剤）水溶液 $0.2 \text{ ml}$ を加えて3分間超音波分散させた後、本装置で測定したものである。

黒鉛粉末の平均粒径が $8 \mu\text{m}$ より小さいとアスペクト比が大きくなり易いだけでなく比表面積が大きくなり、その値を本発明の範囲である $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするのが難しくなり、また粉末のタッピング嵩密度も上らない。その結果電圧の平坦性が悪く電池を組み難くなる。電圧の平坦性とは充放電カーブの平坦性のこと

である。即ち金属Liを基準電極とし、炭素電極にLiをインターカレーション／デインターカレーションさせることで定電流充放電を行う電池の場合、この充放電カーブには100mV付近にプラトーな領域が長く続く。この部分の電圧変化が小さく、長いことが好ましく平坦性の指標になる。電池の容量は、このプラトー領域とそれに続く急激な電圧上昇をともなった粒子表面へのLiの吸着／脱離によるトラッピングの領域との和になる。トラッピング領域は粒子の表面積が大きくなると増大し、結果として平坦性の低下を招く。そして平坦性の低下は電池に組んだ場合電圧変動となって現れ、安定した電圧を必要とする装置の場合には、使用できる領域がせばめられて容量低下となるので好ましくない。

黒鉛粉末を用いて電極を形成するには、一般に黒鉛粉末をバインダーによりペーストとし、それを金属板等の上に塗布する方法が採られている。粉末の平均粒径が8 $\mu$ m未満の場合だと、8 $\mu$ mより小さい微粉がかなり含まれていることになり、ペーストの粘性が上り塗布性も悪くなる。したがってこの点からも粉末の平均粒径は8 $\mu$ m以上が好ましい。この場合に粒径が8 $\mu$ m未満の粒子は分級等により除去すればさらに好ましい。

#### 【0011】

黒鉛粉末の粒度の上限は上記のペーストにより形成される黒鉛粉末層の厚さが通常50～200 $\mu$ m程度であるので、この点から制限される。黒鉛粒子をできるだけ均一に分布させるには黒鉛粉末の平均粒径は30 $\mu$ m以下が好ましい。さらに黒鉛粉末の中に53 $\mu$ m以上のような大きな粒子が混入していると電極表面に凹凸が多くなり、電池に使用されるセパレーターを傷つける原因ともなる。

これらのことから本発明の黒鉛粉末は平均粒径が8～30 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは3 $\mu$ m以下の粒子及び／または53 $\mu$ m以上の粒子を除去し、これらの粒子が実質的に含まない（5重量%以下）黒鉛粉末である。3 $\mu$ m以下の粒子及び53 $\mu$ m以上の粒子を除いた場合の黒鉛粉末の平均粒径は10～25 $\mu$ mとなる。

#### 【0012】

本発明の黒鉛粉末は以下のようにして製造することができる。

黒鉛粉末を得るには通常は先ずコークスを製造する。コークスの原料は石油系

ピッチ、石炭系のピッチなどが用いられる。これらの原料を炭化してコークスとする。コークスから黒鉛粉末にするには一般的にはコークスを粉砕後黒鉛化处理する方法、コークス自体を黒鉛化した後粉砕する方法あるいはコークスにバインダーを加え成形、焼成した焼成品（コークス及びこの焼成品を併せてコークス等という）を黒鉛化处理後粉砕して粉末とする方法等がある。

ところがコークス等を黒鉛化後に粉砕すると結晶が発達しているので鱗片状の粉末になり易い。したがって本発明においてアスペクト比の小さい、即ちできるだけ球状に近い粉末粒子とするためには黒鉛化してないコークス等を粉砕し、これを分級等して所定の粒度と比表面積に調整した後、これを黒鉛化处理するのが望ましい。原料のコークス等はできるだけ、結晶の発達していない方が良いので  $2000^{\circ}\text{C}$  以下、好ましくは  $1200^{\circ}\text{C}$  以下で加熱処理したものが適する。

またアスペクト比は原料コークスの種類によっても異なる。コークスには易黒鉛化性のいわゆる針状コークスとこれよりも黒鉛化性の悪い非針状コークスがあることが知られている。本発明者の知見によればコークスを粉砕し、粉末とする場合非針状コークスがアスペクト比の小さい、即ち球状により近い粉末粒子を得るのに適していることがわかった。したがって原料コークスとしては  $2000^{\circ}\text{C}$  以下、好ましくは  $1200^{\circ}\text{C}$  以下で加熱処理した非針状コークスが好ましい。

### 【0013】

コークス等の粉末を黒鉛化处理すると結晶化が進むだけでなく、同時に粒子の表面積が小さくなり、この点においても都合がよいことを見出した。例えばコークスを粉砕して得た平均粒径約  $10\mu\text{m}$  のコークス粉末の比表面積は約  $14\text{m}^2/\text{g}$  であるが、これを  $2800^{\circ}\text{C}$  以上で黒鉛化すると比表面積は  $2\sim3\text{m}^2/\text{g}$  となる。しかし、黒鉛化してから粉砕した場合には粒径によっても異なるが、少なくとも  $5\text{m}^2/\text{g}$  以上、場合によっては  $10\text{m}^2/\text{g}$  以上になる。これに比較して、粉砕後に黒鉛化する方法では、黒鉛化するときに炭素原子が再配列され、また高温で表面の一部が蒸発することによって表面が清浄あるいは平滑化されたため比表面積が低下すると考えられる。

コークス等の粉砕には高速回転粉砕機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や、各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミ

ル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル) 等が使用できる。また、微粉砕機のスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。

これらの粉砕機を用いてコークス等を粉砕し、その際の粉砕条件の選定、及び必要により粉末を分級し、平均粒子径が好ましくは $8 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲に入るようにする。さらに好ましくは粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下及び/または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に除去し、これらの粒子が各々5重量%以下、好ましくは1重量%以下になるようにする。 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子及び $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を除いた場合の平均粒径は $10 \sim 25 \mu\text{m}$ となる。

#### 【0014】

コークス粉末等を分級する方法としては、分離が可能であれば何れでも良いが、例えば、篩分法や強制渦流型遠心分級機（ミクロンセパレーター、ターボプレックス、ターボクラシファイアー、スーパーセパレーター）、慣性分級機（改良型バーチュアルインパクト、エルボジェット）等の気流分級機が使用できる。また湿式の沈降分離法や遠心分級法等も使用できる。

コークス等の粉末の黒鉛化温度は高い方が好ましいが、装置等の制約があるので $2500 \sim 3200^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。黒鉛化方法はコークス等の粉末を黒鉛ルツボに入れ直接通電するアチソン炉を用いる方法、黒鉛発熱体により粉末を加熱する方法等を用いることができる。

黒鉛粉末にほう素(B)を含有させる場合はコークス等の粉末にほう素源としてB単体、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、BN等を添加しよく混合して黒鉛化する。B化合物の混合が不均一だと、製品自体が不均一になるだけでなく、黒鉛化時に焼結する可能性が高くなる。しかも、Bの添加量も少ないので、これらのほう素源は $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下程度の粉末にしてコークス等の粉末に混合することが好ましい。ほう素の量は黒鉛粉末に10重量%以下を含有させれば十分であるので、コークス等に添加するほう素源の量は黒鉛化後の黒鉛粉末中にB元素として10重量%以下になるように定める。

#### 【0015】

黒鉛粉末の比表面積は上記した平均粒径の制御、微細な粒子の除去、コークス

粉碎後の粉末の黒鉛化及びこれらの組み合わせにより  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下とすることができる。

黒鉛粉末粒子のアスペクト比は結晶が十分に発達していない黒鉛化前のコークス等を粉碎することにより鱗片状の粒子を少なくすることによって小さくすることができ、また  $3 \mu\text{m}$  以下のような微粉を除くことによっても大きくなる。これらの方法によって黒鉛粉末のアスペクト比を6以下、好ましくは5以下とすることができる。

黒鉛粉末の嵩密度はアスペクト比が小さいもの程高くなる。粒径については微細な粒子が多いと嵩密度は小さくなる。同じ平均粒径の粉末でも粒度分布によっても変わる。また粉碎後に黒鉛化することにより、結晶化が進むと同時に表面が平滑化され、凹凸が少なくなることによっても嵩密度が高くなる。

上記のようなアスペクト比及び平均粒径の制御、分級等による粒度分布の調整等によってタッピング嵩密度を高め  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上、好ましくは  $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上とする。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例、比較例に用いたコークスは非針状コークス（仮焼品）である新日鉄化学（株）製 LPC-S コークス（以下コークスAという）と針状コークス（仮焼品）である同社製 LPC-UL コークス（以下コークスBという）である。夫々の実施例、比較例において上記コークス  $30 \text{ kg}$  を試験に供した。

#### 【0017】

##### 実施例1

コークスAをバルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で  $2 \sim 3 \text{ mm}$  以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して  $35 \text{ ミクロン}$  以上の粗粉の  $96\%$ （％は重量％、以下同じ）を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $3 \text{ ミクロン}$  以下の粒子の  $98\%$  を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は  $4.0$  であった。こ

の微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて黒鉛化の際凝集してわずかに生じた53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

# 【0018】

## 実施例2

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、8ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は3.9であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

# 【0019】

## 実施例3

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、8ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.0であった。この微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メ

ッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

### 【0020】

#### 実施例4

コークスAをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.3であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

### 【0021】

#### 比較例1

コークスAを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後取り出した。その後、パルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品15kgをジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して35ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、3ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は5.1であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

### 【0022】

#### 比較例2

コークスAを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後取り出した。



その後、パルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3 mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品15 kgをジェットミル（IDS 2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC 15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、8ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.9であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

### 【0023】

#### 比較例3

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3 mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して10ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC 15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、0.6ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.5であった。この微粉碎品の一部15 kgを内径40 cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14 kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

### 【0024】

#### 比較例4

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3 mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して10ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC 15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、0.6ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.6であった。この微粉碎品の一部14

． 4 k g に炭化ホウ素 (B<sub>4</sub> C) 0. 6 k g を加え、ヘンシェルミキサーにて 8 0 0 r p m で 5 分間混合した。これを内径 4 0 c m、容積 4 0 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2 8 0 0 °C の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、1 4 k g の粉末を得た。この粉末を A S T M 規格 2 7 0 メッシュ (5 3 ミクロン) を用いて 5 3 ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 5 】

##### 比較例 5

コークス B をパルベライザー (ホソカワミクロン (株) 製) で 2 ~ 3 m m 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル (I D S 2 U R 日本ニューマチック (株) 製) で微粉碎した。このとき連続して 5 0 ミクロン以上の粗粉の 9 5 % を除去した。ターボクラシファイアー (T C 1 5 N 日清エンジニアリング (株) 製) で気流分級し、8 ミクロン以下の粒子の 9 8 % を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 9 . 4 であった。この微粉碎品の一部 1 5 k g を内径 4 0 c m、容積 4 0 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2 8 0 0 °C の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、1 4 k g の粉末を得た。この粉末を A S T M 規格 2 7 0 メッシュ (5 3 ミクロン) を用いて 5 3 ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 6 】

##### 比較例 6

コークス B をパルベライザー (ホソカワミクロン (株) 製) で 2 ~ 3 m m 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル (I D S 2 U R 日本ニューマチック (株) 製) で微粉碎した。このとき連続して 5 0 ミクロン以上の粗粉の 9 5 % を除去した。ターボクラシファイアー (T C 1 5 N 日清エンジニアリング (株) 製) で気流分級し、8 ミクロン以下の粒子の 9 8 % を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 9 . 5 であった。この微粉碎品の一部 1 4 . 4 k g に炭化ホウ素 (B<sub>4</sub> C) 0. 6 k g を加え、ヘンシェルミキサーにて 8 0 0 r p m で 5 分間混合した。これを内径 4 0 c m、容積 4 0 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2 8 0 0 °C の温度で黒鉛化した。これを放

冷後粉末を取り出し、14 kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

【0027】

#### 電池特性の測定

黒鉛粉末にポリビニリデンフルオライド粉末を3重量%とN-メチルピロリドンを用いて混練し、銅メッシュに圧着して負極電極とした。この電極の単極での特性を評価するために対極、参照極にリチウム金属を用いた三極セルを作製した。

電解液には1モル／リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液（体積比で1：1）を用いた。

電池の充放電は電位を規制し、充電・放電とも0.2 mA/cm<sup>2</sup>とした。電池特性を表1に示す。表において充放電効率＝充電した電気容量に対して放電した電気容量の割合を示す。

【0028】

【表 1】

実施例 及び 比較例 NO.	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	アスペクト比	タッピング 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5 $\mu\text{m}$ 以下 (重量%)	53 $\mu\text{m}$ 以上 (重量%)	格子間隔 (C $\alpha$ 値) (Å)	B含有量 (重量%)	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)
実施例 1	11	2.54	4.1	0.98	1.7	0	6.733	0	310	80
" 2	21.4	1.71	4.1	1.1	0	0	6.74	0	281	87
" 3	20.6	1.34	4.1	1.0	0	0.2	6.717	4	335	91
" 4	15.9	2.98	4.5	0.91	1.7	0	6.734	0	286	87
比較例 1	10.6	9.26	4.9	0.67	0.4	0.4	6.735	0	330	81
" 2	20.5	6.14	5.4	0.77	0	0	6.737	0	307	91
" 3	6.2	4.13	4.8	0.65	6.6	0	6.734	0	327	67
" 4	6.4	3.15	4.9	0.61	6	0	6.718	4	329	70
" 5	20.5	2.31	9.2	1.01	0	0	6.743	0	252	95
" 6	21.7	2.01	9.6	1.04	0	0	6.731	4	276	93
" 7	45.0	1.72	9.0	1.18	2.5	42	6.733	0	240	95

【0029】

## 【発明の効果】

本発明の黒鉛粉末はアスペクト比が小さいことから、粒子は鱗片状のものが少ない。粒子が鱗片状だと電極の表面層で粒子が面に沿って配列し、そのために電解液の浸透性が悪くなる。本発明の黒鉛粉末の粒子は球状に近いものなので電解液の浸透性は良好である。

また鱗片状粒子が少ないこと、及び粒径が $3\mu\text{m}$ 以下のような微細な粒子を除く等により、粉末の嵩密度が高い。嵩密度が高ければ単位容積当りの黒鉛粒子が多く、したがってリチウムのインターカレーション率を上げることができる。

本発明の黒鉛粉末はコークス等を粉碎後に黒鉛化すること及び微細な粒子を除く等により比表面積が小さく、そのために粒子表面に電解液による不動態皮膜が形成されることがなく、また比表面積が小さいことから電極形成の際バインダーが少なくすみ、黒鉛粒子と電解液との接触がバインダーによって妨げられることが少ない。

またコークス等の粉末にほう素を添加し、黒鉛化することにより黒鉛化度（結晶性）を上げることができ、これによって黒鉛格子内へのリチウムのインターカレーション率が高まる。

これらのことから本発明の黒鉛粉末を負極に用いたリチウム電池は放電容量が大きく、サイクル特性（電池寿命）が良好であり、かつ初期充放電効率（最初の1～3回位の充電容量に対する放電容量）が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量、サイクル特性、充放電効率の高いリチウム電池用炭素材料を提供すること。

【解決手段】 炭素材料として比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、アスペクト比が 6 以下、タッピング高密度が  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上の黒鉛粉末を用いる。

【選択図】 なし

09/807075-0/9  
PCT/JP99/05614

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 NOV 1998 10.99  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年10月 9日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第287397号

出願人

Applicant(s):

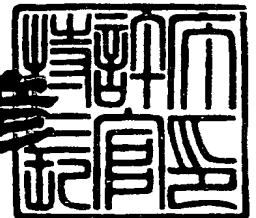
昭和電工株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3077962

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSDT8239

【提出日】 平成10年10月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58  
H01M 4/02  
C01B 31/04

【発明の名称】 リチウム電池用炭素材料

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工株式会社  
社 総合研究所生産技術センター内

【氏名】 西村 邦夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工株式会社  
社 総合研究所生産技術センター内

【氏名】 須藤 彰孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工株式会社  
社 総合研究所生産技術センター内

【氏名】 外輪 千明

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】 菊地 精一



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054634

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722913

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム電池用炭素材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、アスペクト比が 6 以下、タッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。

【請求項 2】 黒鉛粉末の平均粒径が  $8 \sim 30 \mu\text{m}$  である請求項 1 に記載のリチウム電池用炭素材料。

【請求項 3】 黒鉛粉末が粒径  $3 \mu\text{m}$  以下及び／または  $53 \mu\text{m}$  以上の粒子を実質的に含まない請求項 1 または 2 に記載のリチウム電池用炭素材料。

【請求項 4】 黒鉛粉末の  $C_{60}$  値が  $6.745 \text{ \AA}$  以下である請求項 1 ～ 3 に記載のリチウム電池用炭素材料。

【請求項 5】 黒鉛粉末にほう素を含む請求項 1 ～ 4 に記載のリチウム電池用炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム電池用炭素材料に関し、特に放電容量及び充放電効率が高く、サイクル特性に優れたリチウム電池用炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、小型ビデオカメラ、携帯型ノートパソコン等のポータブル機器の発展が著しく、それに使用する電源として  $\text{Ni-H}_2$  水素二次電池やリチウム二次電池等の小型二次電池の需要が高まっている。

特に最も卑な金属であるリチウムを用いた非水溶媒系のリチウム電池は、小型軽量高エネルギー密度の電池を実現できる可能性が高く、盛んに開発されている。

。

しかし金属リチウムを負極として用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことによりデンドライト状の針状リチウム結晶を生じやすく、それがセパレー

ターを突き破って短絡しショートすることで可燃性溶媒に引火し発火事故を引き起こしやすかった。

その問題を解決する有効な方法として負極に炭化あるいは黒鉛化された炭素材料を用い、リチウムイオンを含有する非水溶媒を電解液とするリチウムイオン二次電池が提案され実用化されている。

すなわち、炭素内にリチウムイオンがドーピング、挿入（インターカレーション）等をした場合充電、脱ドーピング、放出（デインターカレーション）した場合放電となるように充放電反応を起こさせることで、金属リチウムの析出を抑制し、完全に使用することを可能にしたのである。ただしこの反応機構については盛んに研究されているものの現時点では完全に解明されていない。

このリチウム二次電池は負極に炭素材料を、その活物質にリチウム、正極に  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{TiS}_2$  等の遷移金属カルコゲン化物、さらにはこれらとリチウムとの複合酸化物、シェブレル相化合物、活性炭素材等が用いられる。電解液にはリチウムイオンを含有する非水有機溶媒が用いられている。有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン等が用いられる。電解液としては  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$  などが用いられる。

### 【0003】

リチウム電池において放電容量を高めるためには、できるだけ炭素内に取込まれるリチウムの量を多くする必要がある。また取込まれたリチウムは放電時に容易に放出される必要があり、この取込みと放出とが円滑に行われ、繰り返しも両者のバランスがあまり変わらないのが望ましい。それによって電流効率が高く、またサイクル寿命が長くなる。

炭素（黒鉛）材料に取込まれるリチウムの量は黒鉛の結晶性が高い程多くなると云われている。一般に黒鉛の結晶性は、黒鉛化温度が高い程よくなるが、通常黒鉛化温度は  $3200^\circ\text{C}$  位が限度であり、温度条件だけでは黒鉛の結晶化には一定の限界がある。これを打開するために特開平 8-31422 では炭素粉末には

う素（B）を添加し、黒鉛化処理することにより結晶性を上げている。また特開平 9-259886 では特殊な炭素を処理することにより黒鉛粉末の結晶性をよくするとともに比表面積を小さくしている。

リチウム電池において黒鉛粉末はバインダーを用いてペーストにし、これを金属メッシュ等に塗布成形して電極（負極）にされるが、その粉末は比表面積が小さいのが望ましいとされている。その理由は黒鉛の粉末表面には電解液等からなる不動態皮膜が形成され、それが粉末の比表面積が大きくなるにしたがって多くなるからである。この不動態皮膜の生成はリチウムの利用効率を下げる大きな要因となっている。更に比表面積が大きいということは活性が高いことになり、電解液の分解反応が高くなるためサイクル寿命も短くなる。また、粉体の比表面積が大きくなると極板に成形するときのバインダーの使用量が多くなり、それだけ黒鉛粒子がバインダーにより被覆される割合が高くなる。その結果黒鉛粒子と電解液との接触割合が低下するために、充放電容量が低下する。

#### 【0004】

黒鉛粉末を得る方法については、コークス等を粉砕してから黒鉛化する方法と黒鉛化してから粉砕する方法があり、特開平 6-295725 では後者の方法を採用しているが、これでは粉末粒子は平たく、いわゆるアスペクト比が大きくなって電池の性能が低下する。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

黒鉛の結晶性を高め、また黒鉛粉末の比表面積を小さくすることにより放電容量を上げることができるが、それだけでは十分ではない。黒鉛粉末の形状に由来する電解液の浸透性、あるいは電極に形成する際の黒鉛粒子の充填率なども電池特性に関与する。上記の特許ではこのような問題については特に触れられていない。

本発明は黒鉛化される前の炭素粉末特性をあらかじめ制御することにより放電容量が大きく、充放電効率、サイクル特性に優れ、塗布性能が良好で、更に電極中の炭素密度を高められるリチウム電池用炭素材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するため研究した結果なされたものであり、以下の発明からなる。

- (1) 比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、アスペクト比が 6 以下、タッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
- (2) 黒鉛粉末の平均粒径が  $8 \sim 30 \mu\text{m}$  である上記 (1) に記載のリチウム電池用炭素材料。
- (3) 黒鉛粉末が粒径  $3 \mu\text{m}$  以下及び／または  $53 \mu\text{m}$  以上の粒子を実質的に含まない上記 (1) または (2) に記載のリチウム電池用炭素材料。
- (4) 黒鉛粉末の  $\text{C} \circ$  値が  $6.745 \text{ \AA}$  以下である上記 (1) ～ (3) に記載のリチウム電池用炭素材料。
- (5) 黒鉛粉末にほう素を含む上記 (1) ～ (4) に記載のリチウム電池用炭素材料。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は上記の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料であり、この炭素材料は特にリチウム電池の負極として適したものである。黒鉛粉末はできるだけ結晶性がよいものが望ましく、六角網面層が積み重なった黒鉛構造の格子間隔 ( $\text{C} \circ$ ) が  $6.745 \text{ \AA}$  以下、好ましくは  $6.730 \text{ \AA}$  以下、より好ましくは  $6.720 \text{ \AA}$  以下である。

本発明の黒鉛粉末にはほう素 (B)、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素、その他の黒鉛化触媒を含有させることができる。なかでも、ほう素は効果的で炭素粉末に B を添加し、黒鉛化すると黒鉛化度 (結晶化度) が上り、 $\text{C} \circ$  値が小さくなる。また同じ結晶化度の黒鉛にするのに B を添加した場合は添加しない場合に比べて処理温度を低くできる。B の含有量は黒鉛結晶内に固溶する範囲でよく、それ以上多くしても触媒としての作用は上らない。その上限は 10 重量%程度である。即ち本発明の黒鉛粉末には B を 10 重量%以下程度、好ましくは 5 重量%以下含有させることができる。

【0008】

リチウム電池の電極では黒鉛粉末の比表面積は小さい方がよい。本発明の黒鉛粉末の比表面積（BET法）は $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。比表面積が $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えると黒鉛粉末の表面活性が高くなり、電解液の分解等によって、クーロン効率が低下する。更には電極に成形する際にバインダーを多く必要とし、バインダーによる黒鉛粒子の被覆率が高くなり、電池の放電容量が低下する。また前記したように活性が高くなると電解液等による黒鉛粒子表面が不動態化し、性能低下も起り易くなる。この比表面積を小さくするには粒子径、粒子形状、粒度分布、表面性状等は重要な因子であり、中でもできるだけ球状に近い粒子にすることが好ましい。

更に電池の容量を高めるためには黒鉛粒子の充填密度を上げることが重要である。そのためにも黒鉛粉末粒子は鱗片状でなく、できるだけ球状に近いものが好ましい。この粒子の形状をアスペクト比で表わすと本発明の黒鉛粉末粒子のアスペクト比は6以下、好ましくは5以下である。アスペクト比は一般に粒子の（長軸の長さ）／（短軸の長さ）の比で表わされ、その値は粒子の顕微鏡写真等から求めることもできるが、本発明ではアスペクト比を次のようにして算出した。

まず、レーザー回折散乱法で算出した平均粒子径Aと電気的検地法（コールタ・カウンタ法）により算出した平均粒子径Bを求める。ここで各測定原理から、Aは粒子の最大長さとした球の直径、Bは粒子と体積を同じにした球の直径と見なせる。そして粒子を円板と仮定し、この円板の底面直径をA、体積を $4/3 \times (B/2)^3 \pi = C$ とした場合、円板の厚み $T = C / (A/2)^2 \pi$ で算出できる。したがってアスペクト比は $A/T$ で得られる。

一般に黒鉛を粉碎すると鱗片状になる場合が多く、特に高温処理すればする程黒鉛化後に粉碎すると鱗片状になり易い傾向がある。またその粉末は粒度が細かいもの程鱗片状になり易い。電池の電極板は黒鉛粉末を含むペーストを、アルミ等の金属メッシュあるいは金属板の表面に塗布し圧着して作られるが、その際に黒鉛粉末のアスペクト比が6を越えると鱗片状黒鉛粒子が配向し、表面が鏡面のような傾向がある。そうすると電極板中への電解液の浸透性が悪くなり、電池の放電容量が下がる。また鱗片状黒鉛は粒子充填性が悪く、嵩密度を下げるこ

ともなる。

#### 【0009】

リチウム電池の電極となる黒鉛粉末はできるだけ充填性がよい、即ち嵩密度が高い程電池の放電容量は高くなる。本発明の黒鉛粉末はタッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g/cm}^3$  以上、好ましくは  $0.9 \text{ g/cm}^3$  以上である。

本発明におけるタッピング嵩密度は次のようにして測定する。

まず、一定量の黒鉛粉末 ( $6.0 \text{ g}$ ) を秤量して、 $15 \text{ mm}$   $\phi$  の測定用セルに入れ、タッピング装置にセットする。落下高さを  $45 \text{ mm}$ 、タッピング速度を  $2 \text{ sec/回}$  とし、 $400$  回自由落下させた後、その体積を測定する。そして重量と体積の関係から嵩密度を算出する。

黒鉛粉末のタッピング嵩密度は粉末の粒径、形状、更には表面性状等に関係し、粒子の平均粒径が同一でも粒度分布によって異なる。従って鱗片状の粒子が多かったり、微粉が多いとタッピング嵩密度は上らない。例えば単に黒鉛材料を平均粒径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  程度に粉碎したのでは微粉が多く含まれ、タッピング嵩密度を  $0.8 \text{ g/cm}^3$  以上にすることはかなり困難である。本発明の黒鉛粉末はタッピング嵩密度は高いがアスペクト比が上記したように黒鉛粉末としては小さく、即ち鱗片状でないか、あるいは鱗片の程度が低いので電解液の浸透を妨げるようなことはないし、充填密度も高くできる。

#### 【0010】

本発明における黒鉛粉末の粒度は平均粒径で  $8 \sim 30 \mu\text{m}$  が好ましく、さらに好ましくは  $10 \sim 25 \mu\text{m}$  である。この平均粒径は、レーザー回折散乱法、具体的には日機装 (株) 製のマイクロトラック HRA 装置で測定した。その測定条件は、サンプル  $50 \text{ mg}$  を秤量し、 $50 \text{ cc}$  の蒸留水に添加する。更に  $2\% \text{ Triton}$  (界面活性剤) 水溶液  $0.2 \text{ ml}$  を加えて  $3$  分間超音波分散させた後、本装置で測定したものである。

黒鉛粉末の平均粒径が  $8 \mu\text{m}$  より小さいとアスペクト比が大きくなり易いだけでなく比表面積が大きくなり、その値を本発明の範囲である  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  以下とするのが難しくなり、また粉末のタッピング嵩密度も上らない。その結果電圧の平坦性が悪く電池を組み難くなる。電圧の平坦性とは充放電カーブの平坦性のこと

である。即ち金属  $Li$  を基準電極とし、炭素電極に  $Li$  をインターカレーション／デインターカレーションさせることで定電流充放電を行う電池の場合、この充放電カーブには  $100\text{ mV}$  付近にプラトーな領域が長く続く。この部分の電圧変化が小さく、長いことが好ましく平坦性の指標になる。電池の容量は、このプラトー領域とそれに続く急激な電圧上昇をともなった粒子表面への  $Li$  の吸着／脱離によるトラッピングの領域との和になる。トラッピング領域は粒子の表面積が大きくなると増大し、結果として平坦性の低下を招く。そして平坦性の低下は電池に組んだ場合電圧変動となって現れ、安定した電圧を必要とする装置の場合には、使用できる領域がせばめられて容量低下となるので好ましくない。

黒鉛粉末を用いて電極を形成するには、一般に黒鉛粉末をバインダーによりペーストとし、それを金属板等の上に塗布する方法が採られている。粉末の平均粒径が  $8\text{ }\mu\text{m}$  未満の場合だと、 $8\text{ }\mu\text{m}$  より小さい微粉がかなり含まれていることになり、ペーストの粘性が上り塗布性も悪くなる。したがってこの点からも粉末の平均粒径は  $8\text{ }\mu\text{m}$  以上が好ましい。この場合に粒径が  $8\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒子は分級等により除去すればさらに好ましい。

#### 【0011】

黒鉛粉末の粒度の上限は上記のペーストにより形成される黒鉛粉末層の厚さが通常  $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$  程度であるので、この点から制限される。黒鉛粒子をできるだけ均一に分布させるには黒鉛粉末の平均粒径は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましい。さらに黒鉛粉末の中に  $53\text{ }\mu\text{m}$  以上のような大きな粒子が混入していると電極表面に凹凸が多くなり、電池に使用されるセパレーターを傷つける原因ともなる。

これらのことから本発明の黒鉛粉末は平均粒径が  $8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$  が好ましく、さらに好ましくは  $3\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子及び／または  $53\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子を除去し、これらの粒子が実質的に含まない（5重量%以下）黒鉛粉末である。 $3\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子及び  $53\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子を除いた場合の黒鉛粉末の平均粒径は  $10\sim 25\text{ }\mu\text{m}$  となる。

#### 【0012】

本発明の黒鉛粉末は以下のようにして製造することができる。

黒鉛粉末を得るには通常は先ずコークスを製造する。コークスの原料は石油系



ピッチ、石炭系のピッチなどが用いられる。これらの原料を炭化してコークスとする。コークスから黒鉛粉末にするには一般的にはコークスを粉碎後黒鉛化処理する方法、コークス自体を黒鉛化した後粉碎する方法あるいはコークスにバインダーを加え成形、焼成した焼成品（コークス及びこの焼成品を併せてコークス等という）を黒鉛化処理後粉碎して粉末とする方法等がある。

ところがコークス等を黒鉛化後に粉碎すると結晶が発達しているので鱗片状の粉末になり易い。したがって本発明においてアスペクト比の小さい、即ちできるだけ球状に近い粉末粒子とするためには黒鉛化してないコークス等を粉碎し、これを分級等して所定の粒度と比表面積に調整した後、これを黒鉛化処理するのが望ましい。原料のコークス等はできるだけ、結晶の発達していない方が良いので  $2000^{\circ}\text{C}$  以下、好ましくは  $1200^{\circ}\text{C}$  以下で加熱処理したものが適する。

またアスペクト比は原料コークスの種類によっても異なる。コークスには易黒鉛化性のいわゆる針状コークスとこれよりも黒鉛化性の悪い非針状コークスがあることが知られている。本発明者の知見によればコークスを粉碎し、粉末とする場合非針状コークスがアスペクト比の小さい、即ち球状により近い粉末粒子を得るのに適していることがわかった。したがって原料コークスとしては  $2000^{\circ}\text{C}$  以下、好ましくは  $1200^{\circ}\text{C}$  以下で加熱処理した非針状コークスが好ましい。

### 【0013】

コークス等の粉末を黒鉛化処理すると結晶化が進むだけでなく、同時に粒子の表面積が小さくなり、この点においても都合がよいことを見出した。。例えばコークスを粉碎して得た平均粒径約  $10\ \mu\text{m}$  のコークス粉末の比表面積は約  $14\ \text{m}^2/\text{g}$  であるが、これを  $2800^{\circ}\text{C}$  以上で黒鉛化すると比表面積は  $2\sim3\ \text{m}^2/\text{g}$  となる。しかし、黒鉛化してから粉碎した場合には粒径によっても異なるが、少なくとも  $5\ \text{m}^2/\text{g}$  以上、場合によっては  $10\ \text{m}^2/\text{g}$  以上になる。これに比較して、粉碎後に黒鉛化する方法では、黒鉛化するときに炭素原子が再配列され、また高温で表面の一部が蒸発することによって表面が清浄あるいは平滑化されたため比表面積が低下すると考えられる。

コークス等の粉碎には高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や、各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミ

ル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。また、微粉砕機のスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。

これらの粉砕機を用いてコークス等を粉砕し、その際の粉砕条件の選定、及び必要により粉末を分級し、平均粒子径が好ましくは $8 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲に入るようにする。さらに好ましくは粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下及び／または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に除去し、これらの粒子が各々5重量%以下、好ましくは1重量%以下になるようにする。 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子及び $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を除いた場合の平均粒径は $10 \sim 25 \mu\text{m}$ となる。

#### 【0014】

コークス粉末等を分級する方法としては、分離が可能であれば何れでも良いが、例えば、篩分法や強制渦流型遠心分級機（ミクロンセパレーター、ターボプレックス、ターボクラシファイアー、スーパーセパレーター）、慣性分級機（改良型バーチュアルインパクター、エルボジェット）等の気流分級機が使用できる。また湿式の沈降分離法や遠心分級法等も使用できる。

コークス等の粉末の黒鉛化温度は高い方が好ましいが、装置等の制約があるので $2500 \sim 3200^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。黒鉛化方法はコークス等の粉末を黒鉛ルツボに入れ直接通電するアチソン炉を用いる方法、黒鉛発熱体により粉末を加熱する方法等を用いることができる。

黒鉛粉末にほう素（B）を含有させる場合はコークス等の粉末にほう素源としてB単体、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、BN等を添加しよく混合して黒鉛化する。B化合物の混合が不均一だと、製品自体が不均一になるだけでなく、黒鉛化時に焼結する可能性が高くなる。しかも、Bの添加量も少ないので、これらのほう素源は $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下程度の粉末にしてコークス等の粉末に混合することが好ましい。ほう素の量は黒鉛粉末に10重量%以下を含有させれば十分であるので、コークス等に添加するほう素源の量は黒鉛化後の黒鉛粉末中にB元素として10重量%以下になるように定める。

#### 【0015】

黒鉛粉末の比表面積は上記した平均粒径の制御、微細な粒子の除去、コークス

粉碎後の粉末の黒鉛化及びこれらの組み合わせにより  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下とすることができる。

黒鉛粉末粒子のアスペクト比は結晶が十分に発達していない黒鉛化前のコークス等を粉碎することにより鱗片状の粒子を少なくすることによって小さくすることができ、また  $3 \mu \text{m}$  以下のような微粉を除くことによっても大きくなる。これらの方法によって黒鉛粉末のアスペクト比を 6 以下、好ましくは 5 以下とすることができる。

黒鉛粉末の嵩密度はアスペクト比が小さいもの程高くなる。粒径については微細な粒子が多いと嵩密度は小さくなる。同じ平均粒径の粉末でも粒度分布によっても変わる。また粉碎後に黒鉛化することにより、結晶化が進むと同時に表面が平滑化され、凹凸が少なくなることによっても嵩密度が高くなる。

上記のようなアスペクト比及び平均粒径の制御、分級等による粒度分布の調整等によってタッピング嵩密度を高め  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上、好ましくは  $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上とする。

【0016】

#### 【実施例】

以下実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例、比較例に用いたコークスは非針状コークス（仮焼品）である新日鉄化学（株）製 LPC-S コークス（以下コークス A という）と針状コークス（仮焼品）である同社製 LPC-UL コークス（以下コークス B という）である。夫々の実施例、比較例において上記コークス 30 kg を試験に供した。

【0017】

#### 実施例 1

コークス A をパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で 2～3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して 35 ミクロン以上の粗粉の 96%（%は重量%、以下同じ）を除去した。ターボクラシファイアー（TC 15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、3 ミクロン以下の粒子の 98% を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 4.0 であった。こ

の微粉碎品の一部 15 kg を内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14 kg の粉末を得た。この粉末を ASTM 規格 270 メッシュ (53 ミクロン) を用いて黒鉛化の際凝集してわずかに生じた 53 ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。

## 【0018】

## 実施例 2

コークス A をパルペライザー (ホソカワミクロン (株) 製) で 2~3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル (IDS2UR 日本ニューマチック (株) 製) で微粉碎した。このとき連続して 50 ミクロン以上の粗粉の 95% を除去した。ターボクラシファイアー (TC15N 日清エンジニアリング (株) 製) で気流分級し、8 ミクロン以下の粒子の 98% を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 3.9 であった。この微粉碎品の一部 15 kg を内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14 kg の粉末を得た。この粉末を ASTM 規格 270 メッシュ (53 ミクロン) を用いて 53 ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。

## 【0019】

## 実施例 3

コークス A をパルペライザー (ホソカワミクロン (株) 製) で 2~3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル (IDS2UR 日本ニューマチック (株) 製) で微粉碎した。このとき連続して 50 ミクロン以上の粗粉の 95% を除去した。ターボクラシファイアー (TC15N 日清エンジニアリング (株) 製) で気流分級し、8 ミクロン以下の粒子の 98% を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 4.0 であった。この微粉碎品の一部 14.4 kg に炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) 0.6 kg を加え、ヘンシェルミキサーにて 800 rpm で 5 分間混合した。これを内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14 kg の粉末を得た。この粉末を ASTM 規格 270 メ

ッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

## 【0020】

## 実施例4

コークスAをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.3であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

## 【0021】

## 比較例1

コークスAを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後取り出した。その後、パルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品15kgをジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して35ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、3ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は5.1であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

## 【0022】

## 比較例2

コークスAを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後取り出した。

その後、パルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品15kgをジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、8ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.9であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

【0023】

比較例3

コークスAをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して10ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、0.6ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.5であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

【0024】

比較例4

コークスAをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して10ミクロン以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N 日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、0.6ミクロン以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.6であった。この微粉碎品の一部14

． 4 k g に炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) 0. 6 k g を加え、ヘンシェルミキサーにて 800 r p m で 5 分間混合した。これを内径 40 c m、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14 k g の粉末を得た。この粉末を A S T M 規格 270 メッシュ (53 ミクロン) を用いて 53 ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。

## 【0025】

## 比較例 5

コークス B をパルベライザー (ホソカワミクロン (株) 製) で 2 ～ 3 m m 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル (I D S 2 U R 日本ニューマチック (株) 製) で微粉碎した。このとき連続して 50 ミクロン以上の粗粉の 95 % を除去した。ターボクラシファイアー (T C 15 N 日清エンジニアリング (株) 製) で気流分級し、8 ミクロン以下の粒子の 98 % を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 9. 4 であった。この微粉碎品の一部 15 k g を内径 40 c m、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14 k g の粉末を得た。この粉末を A S T M 規格 270 メッシュ (53 ミクロン) を用いて 53 ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。

## 【0026】

## 比較例 6

コークス B をパルベライザー (ホソカワミクロン (株) 製) で 2 ～ 3 m m 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル (I D S 2 U R 日本ニューマチック (株) 製) で微粉碎した。このとき連続して 50 ミクロン以上の粗粉の 95 % を除去した。ターボクラシファイアー (T C 15 N 日清エンジニアリング (株) 製) で気流分級し、8 ミクロン以下の粒子の 98 % を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 9. 5 であった。この微粉碎品の一部 14. 4 k g に炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) 0. 6 k g を加え、ヘンシェルミキサーにて 800 r p m で 5 分間混合した。これを内径 40 c m、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放

冷後粉末を取り出し、14 kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53ミクロン）を用いて53ミクロン以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

【0027】

#### 電池特性の測定

黒鉛粉末にポリビニリデンフルオライド粉末を3重量%とN-メチルピロリドンを用いて混練し、銅メッシュに圧着して負極電極とした。この電極の単極での特性を評価するために対極、参照極にリチウム金属を用いた三極セルを作製した。

電解液には1モル／リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液（体積比で1：1）を用いた。

電池の充放電は電位を規制し、充電・放電とも $0.2 \text{ mA/cm}^2$ とした。電池特性を表2に示す。表において充放電効率は充電した電気容量に対して放電した電気容量の割合を示す。

【0028】



【表 1】

実施例 及び 比較例 NO.	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	アスペクト比	タッピング 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5 $\mu\text{m}$ 以下 (重量%)	53 $\mu\text{m}$ 以上 (重量%)	格子間隔 (Co値) ( $\text{\AA}$ )	B含有量 (重量%)	放電容量 ( $\text{mAh/g}$ )	初期効率 (%)
実施例 1	11	2.54	4.1	0.98	1.7	0	6.733	0	310	80
" 2	21.4	1.71	4.1	1.1	0	0	6.74	0	281	87
" 3	20.6	1.34	4.1	1.0	0	0.2	6.717	4	335	91
" 4	15.9	2.98	4.5	0.91	1.7	0	6.734	0	286	87
比較例 1	10.6	9.26	4.9	0.67	0.4	0.4	6.735	0	330	81
" 2	20.5	6.14	5.4	0.77	0	0	6.737	0	307	91
" 3	6.2	4.13	4.8	0.65	6.6	0	6.734	0	327	67
" 4	6.4	3.15	4.9	0.61	6	0	6.718	4	329	70
" 5	20.5	2.31	9.2	1.01	0	0	6.743	0	252	95
" 6	21.7	2.01	9.6	1.04	0	0	6.731	4	276	93
" 7	45.0	1.72	9.0	1.18	2.5	42	6.733	0	240	95

【0029】

【発明の効果】

本発明の黒鉛粉末はアスペクト比が小さいことから、粒子は鱗片状のものが少ない。粒子が鱗片状だと電極の表面層で粒子が面に沿って配列し、そのために電解液の浸透性が悪くなる。本発明の黒鉛粉末の粒子は球状に近いものなので電解液の浸透性は良好である。

また鱗片状粒子が少ないこと、及び粒径が $3\mu\text{m}$ 以下のような微細な粒子を除く等により、粉末の嵩密度が高い。嵩密度が高ければ単位容積当りの黒鉛粒子が多く、したがってリチウムのインターカレーション率を上げることができる。

本発明の黒鉛粉末はコークス等を粉砕後に黒鉛化すること及び微細な粒子を除く等により比表面積が小さく、そのために粒子表面に電解液による不動態皮膜が形成されることがなく、また比表面積が小さいことから電極形成の際バインダーが少なくすみ、黒鉛粒子と電解液との接触がバインダーによって妨げられることが少ない。

またコークス等の粉末にほう素を添加し、黒鉛化することにより黒鉛化度（結晶性）を上げることができ、これによって黒鉛格子内へのリチウムのインターカレーション率が高まる。

これらのことから本発明の黒鉛粉末を負極に用いたリチウム電池は放電容量が大きく、サイクル特性（電池寿命）が良好であり、かつ初期充放電効率（最初の1～3回位の充電容量に対する放電容量）が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量、サイクル特性、充放電効率の高いリチウム電池用炭素材料を提供すること。

【解決手段】 炭素材料として比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、アスペクト比が 6 以下、タッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上の黒鉛粉末を用いる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000002004  
【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100070378  
【住所又は居所】 東京都港区芝大門二丁目6番12号 正呂地ビル2  
階  
【氏名又は名称】 菊地 精一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社

